

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

15. 1. 2004

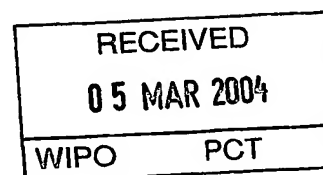
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 2 月 2 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 4 9 8 4 2
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 4 9 8 4 2]

出 願 人
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

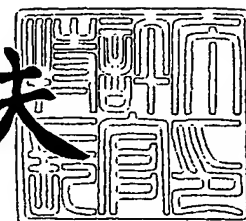


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 03P00244

【提出日】 平成15年 2月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 9/26

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市北区西天満 2-4-4 積水化学工業株式会社
 会社内

 【氏名】 江南 俊夫

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社
 内

 【氏名】 福井 弘司

【特許出願人】

 【識別番号】 000002174

 【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

 【代表者】 大久保 尚武

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005083

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質材料の製造方法及び多孔質材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコキシシラン（a）と、ポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体からなり、加熱により分解揮発する加熱消滅性材料（b）とを含む組成物を用意する工程と、

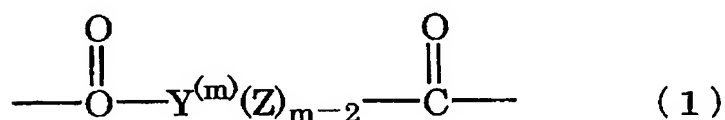
前記組成物を前記加熱消滅性材料（b）の加熱により消滅する温度以上に加熱する工程と、前記加熱前あるいは加熱中に前記アルコキシシラン（a）の縮合により無機シラン化合物相を形成する工程とを備え、

前記無機シラン化合物中において前記加熱消滅性材料（b）が消滅することにより多数の孔が形成されることを特徴とする、多孔質材料の製造方法。

【請求項2】 前記加熱が、150～300℃の温度及び10分以内の加熱時間の加熱条件により行われる、請求項1に記載の多孔質材料の製造方法。

【請求項3】 加熱消滅性材料が、ポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体が、架橋性シリル基を有するものであって、下記の式（1）で表される光反応触媒を用いてシリル架橋されたものである、請求項1または2に記載の多孔質材料の製造方法。

【化1】



式中、 m は2～5の整数を表し、 $\text{Y}^{(m)}$ は周期表のIVB族、VB族またはVIB族の原子を表し、 Z は水素基、炭化水素基、メルカプト基、アミノ基、ハロゲン基、アルコキシシル基、アルキルチオ基、カルボニルオキシ基またはオキシ基を表す。

【請求項4】 前記光反応触媒が、ジアシルホスフィンオキサイドまたはその誘導体であることを特徴とする請求項3に記載の多孔質材料の製造方法。

【請求項5】 前記ポリアルキレングリコールが、ポリオキシプロピレンと、ポリオキシエチレン及び／またはポリオキシテトラメチレンとの混合樹脂であ

ることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の多孔質材料の製造方法。

【請求項 6】 前記混合樹脂中のポリオキシプロピレンの含有率が 50% 以上であることを特徴とする請求項 5 に記載の多孔質材料の製造方法。

【請求項 7】 ポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体の数平均分子量が 5000～500 万であることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれかに記載の多孔質材料の製造方法。

【請求項 8】 前記アルコキシシラン 100 重量部に対し、前記未架橋のポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールをセグメントとして含む未架橋の共重合体が 5～1000 重量部の範囲で用いられる、請求項 1～7 のいずれかに記載の多孔質材料の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1～8 に記載の多孔質材料の製造方法により得られた多孔質材料。

【請求項 10】 請求項 9 に記載の多孔質材料が多孔質膜であり、該多孔質膜を層間絶縁膜として備えることを特徴とする電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば電子部品の層間絶縁膜として好適に用いられる多孔質材料及びその製造方法に関し、特に、誘電率が低く、多数の孔が均一に分散された多孔質材料及び該多孔質材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、半導体素子や多層配線基板の層間絶縁膜を形成するために、様々な多孔質膜が用いられている。信号伝達遅延時間を短縮するために、この種の層間絶縁膜は、誘電率の低い絶縁材料で構成することが求められている。そこで、下記の特許文献 1 には、このような要求を満たすものとして、アルコキシシランの部分加水分解縮合物と、カルボン酸基を分子内に有し、かつ主鎖に含フッ素脂肪族環構造または含フッ素脂肪族構造を有するフッ素樹脂とからなる均一に相溶した複合材の膜を、該フッ素樹脂の熱分解開始温度以上の温度で熱処理することに

より、多孔質膜を製造する方法が開示されている。

【0003】

【特許文献1】

特開平11-217458号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

特許文献1に記載の製造方法では、上記特定のフッ素樹脂の熱分解開始温度以上の温度で熱処理することにより、多数の孔が形成され、それによって多孔質膜が製造されている。そして、このような多数の孔が設けられたSiO₂系多孔質材料が得られるため、誘電率の低い膜が得られるとされている。

【0005】

ところで、多孔質膜では、孔の大きさをある程度大きくすることにより、より一層の低誘電率化を図ることができる。しかしながら、特許文献1に記載の方法では、十分な大きさの孔を均一に形成することが困難であった。また、フッ素系樹脂が熱分解した後、その残渣が残り、それによって低誘電率化を十分に果たすことができないという問題もあった。

【0006】

本発明の目的は、上述した従来技術の欠点を解消し、十分な大きさの孔を均一に形成することができ、かつ孔を形成するための材料が残存しない多孔質膜の製造方法及び該製造方法により得られた多孔質膜を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る多孔質材料の製造方法は、アルコキシシラン(a)と、ポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体からなり、加熱により分解揮発する加熱消滅性材料(b)とを含む組成物を用意する工程と、前記組成物を前記加熱消滅性材料(b)の加熱により消滅する温度以上に加熱する工程と、前記加熱前あるいは加熱中に前記アルコキシシラン(a)の縮合により無機シラン化合物相を形成する工程とを備え、前記無機シラン化合物中において前記加熱消滅性材料(b)が消滅することにより多数の孔が

形成されることを特徴とする。

【0008】

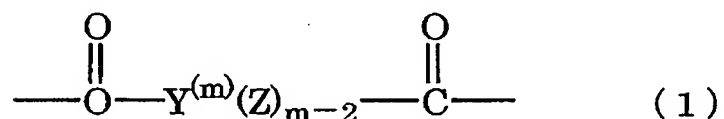
本発明においては、好ましくは、上記加熱は、150～300℃の温度及び10分以内の加熱時間の加熱条件により行われる。すなわち、比較的低温かつ短時間の加熱処理により、多孔質材料を得ることができる。

【0009】

また、本発明のある特定の局面では、加熱消滅性材料が、ポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールをセグメントとして含む架橋された共重合体が、架橋性シリル基を有するものであって、下記の式(1)で表される光反応触媒を用いてシリル架橋されたものが用いられる。

【0010】

【化2】



【0011】

式中、 m は2～5の整数を表し、 $\text{Y}^{(m)}$ は周期表のIVB族、VB族またはVIB族の原子を表し、 Z は水素基、炭化水素基、メルカプト基、アミノ基、ハロゲン基、アルコキシ基、アルキルチオ基、カルボニルオキシ基またはオキシ基を表す。

【0012】

上記光反応触媒としては、例えば、ジアシルホスフィンオキサイドまたはその誘導体が好適に用いられる。

また、上記ポリアルキレングリコールとしては、好ましくは、ポリオキシプロピレンと、ポリオキシエチレン及び／またはポリオキシテトラメチレンとの混合樹脂が用いられる。

【0013】

本発明に係る製造方法のある特定の局面では、上記混合樹脂中のポリオキシプロピレンの含有率が50%以上とされる。

また、上記ポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体は、好ましくは、数平均分子量が5000～500万の範囲である。

【0014】

本発明に係る製造方法のより具体的な特定の局面では、前記アルコキシシラン100重量部に対し、前記未架橋のポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールをセグメントとして含む未架橋の共重合体が5～1000重量部の範囲で用いられる。

【0015】

本発明に係る多孔質材料は、本発明の製造方法により得られた多孔質材料である。また、本発明に係る電子部品は、本発明に従って構成された多孔質膜を層間絶縁膜として備えることを特徴とする。

【0016】

以下、本発明の詳細を説明する。

(アルコキシシラン (a))

本発明においては、多孔質材料のマトリックスを構成するために、アルコキシシランが用いられる。アルコキシシランとしては、無機シラン化合物相を縮合により形成する適宜のアルコキシシランが用いられる。このようなアルコキシシランとしては、ジメトキシジメチルシラン、シクロヘキシルジメトキシメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシメチルオクチルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、クロロメチル (ジイソプロポキシ) メチルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、トリメトキシプロピルシラン、イソブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、(3-クロロプロピル) トリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、トリス (2-メトシエトキシ) ビニルシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキ

出証特2004-3011616

エトキシシラン、ジフェニルビニルエトキシシラン、6-トリエトキシシリル-2-ノルボルネン、オクター7-エニルトリメトキシシラン、スチリルエチルトリメトキシシランなどが好適に用いられる。上記アルコキシシランは、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0017】

上記アルコキシシランは、後述する加熱工程において縮合し、無機シラン化合物相、すなわち、 SiO_2 相を構成し、多孔質材料のマトリックス相を構成する。

【0018】

また、上記アルコキシシランは常温で液状であり、従って、アルコキシシランと後述のポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体からなる加熱消滅性材料とを含む組成物において、加熱消滅性材料を均一に分散させることができる。

【0019】

(加熱消滅性材料 (b))

本発明では、加熱消滅性材料は、ポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体からなる。この場合、ポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールをセグメントとして含む未架橋の共重合体が用いられてもよく、あるいは、ポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールをセグメントとして含む架橋された共重合体からなる加熱消滅性材料を用いてもよい。

【0020】

上記ポリアルキレングリコールとしては特に限定されないが、例えば、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等が挙げられる。なかでも、ポリオキシプロピレングリコールと、ポリオキシエチレングリコール及び／又はポリオキシテトラメチレングリコールとの混合樹脂として用いることが好ましく、混合樹脂中のポリオキシプロピレンの含有率が50重量%以上であることがより好ましい。このような混合樹脂を用いれば、樹脂の混合割合を調整することにより、消滅する温度と消滅する

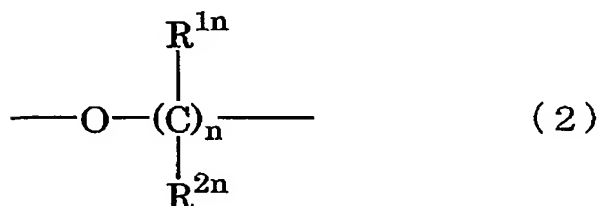
までの時間とを容易に調整することができる。

【0021】

上記ポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体におけるポリアルキレングリコールセグメントとは、下記一般式(2)で表される繰り返し単位を2個以上有するセグメントを意味する。

【0022】

【化3】



【0023】

式(2)中、 n は1以上の整数を表し、 R^{1n} 、 R^{2n} は n 番目の置換基であって、水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、エーテル基、エステル基からなる群より選択される1種以上を組み合わせ得られる置換基を表す。

【0024】

なお、上記一般式(2)で表される繰り返し単位が1個である場合には、加熱消滅性材料を加熱により完全に消滅させることが難しくなる。また、上記一般式(2)で表される繰り返し単位を2個以上有するセグメントに架橋点がなく他のセグメントにより架橋されたゲル状樹脂である場合であっても、架橋点間に上記ポリアルキレングリコールセグメントが存在する場合には、上記加熱消滅性材料に用いることができる。更に、上記ポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体では鎖延長剤を用いて鎖状にセグメントが連結されていてもよい。

【0025】

上記ポリアルキレングリコールセグメントの分子量の好ましい下限は500、好ましい上限は500万である。500未満であると、凝集力が著しく低下し、

シート形状、積層構造、三次元構造等の用途・用法に応じた構造、形状を維持できなくなることがあり、500万を超えると、凝集力が著しく増加して、用途・用法に応じた構造体、形状に加工することが困難となることがある。

【0026】

上記ポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体としては特に限定されず、例えば、ポリメチレングリコール（ポリアセタール）、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレングリコール、及び、これら複数のセグメントを含むもの等が挙げられる。また、これより得られる、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド等が挙げられる。また、これら、ポリアルキレングリコールセグメントをグラフト鎖に有する（メタ）アクリルポリマーやポリスチレン等のビニル重合体等が挙げられる。これら、複数の樹脂を組み合わせ用いてもよい。

【0027】

上記ポリアルキレングリコール又はポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体の数平均分子量の好ましい下限は5000、好ましい上限は500万である。5000未満であると、凝集力が低くなり、シート形状、積層構造、三次元構造等の用途・用法に応じた構造、形状を維持できなくなることがあり、500万を超えると、凝集力が高くなりすぎて、用途・用法に応じた構造体、形状に加工することが困難となることがある。

【0028】

また、本発明において、架橋されたポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールをセグメントとして含む未架橋の共重合体からなる加熱消滅性材料を用いる場合には、上述したポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体を架橋したものが用いられる。この場合の架橋方法は特に限定されず、物理架橋であってもよく、化学架橋であってもよい。

【0029】

上記ポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体を物理架橋さ

せる方法としては、例えば、共重合セグメントとして結晶性セグメントを選択し結晶化させる方法や、高分子量セグメントを用いて分子鎖の絡み合いを増やす方法や、水酸基やアミノ基、アミド基等の官能基を有するセグメントを用いて水素結合を形成させる方法等が挙げられる。

【0030】

上記ポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体を化学架橋させる方法としては、例えば、ポリアルキレングリコールセグメントと架橋性官能基を有する樹脂を用い、この架橋性官能基により架橋させる方法等が挙げられる。上記ポリアルキレングリコールセグメントと架橋性官能基を有する樹脂としては、例えば、加水分解性シリル基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂；（メタ）アクリロイル基、スチリル基等の重合性不飽和基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂；エポキシ基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂；オキセタニル基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂；イソシアネート基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂等が挙げられる。なかでも、加水分解性シリル基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂が好ましい。これらポリアルキレングリコールセグメントと架橋性官能基を有する共重合体は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0031】

上記、加水分解性シリル基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、鐘淵化学工業社製の商品名MSポリマーとしてMSポリマーS-203、S-303、S-903等、サイリルポリマーとして、サイリルSAT-200、MA-403、MA-447等、エピオンとしてEP103S、EP303S、EP505S等、旭硝子社製のエクセスターESS-2410、ESS-2420、ESS-3630等が挙げられる。

【0032】

上記（メタ）アクリロイル基やスチリル基等の重合性不飽和基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂としては、例えば、 α ， ω -ジ（メタ）ア

クリロイルオキシポリプロピレングリコール、 α 、 ω -ジ（メタ）アクリロイルオキシポリエチレングリコール、 α -（メタ）アクリロイルオキシポリプロピレングリコール、 α -（メタ）アクリロイルオキシポリエチレングリコール等が挙げられる。このうち市販されているものとしては、例えば、日本油脂製ブレンマーシリーズ、新中村化学社製NKエステルMシリーズ、同社製NKエステルAMPシリーズ、同社製NKエステルBPEシリーズ、同社製NKエステルAシリーズ、同社製NKエステルAPGシリーズ、東亜合成社製アロニックスM-240、東亜合成社製アロニックスM-245、東亜合成社製アロニックスM-260、東亜合成社製アロニックスM-270、第一工業製薬製PEシリーズ、同社製BPEシリーズ、同社製BPPシリーズ、共栄社化学社製ライトエステル4EG、同社製ライトエステル9EG、同社製ライトエステル14EG、同社製ライトアクリレートMTG-A、同社製ライトアクリレートDPM-A、同社製ライトアクリレートP-200A同社製ライトアクリレート9EG、同社製ライトアクリレートBP-EPA等が挙げられる。

【0033】

上記エポキシ基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、共栄社化学社製エポライトシリーズ等が挙げられる。

【0034】

上記イソシアネート基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂は、例えば、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、TDI、MDI等のジイソシアネートとポリプロピレングリコールとをイソシアネートモル量を水酸基モル量より多めにした条件下でウレタン化反応すること等により得ることができる。

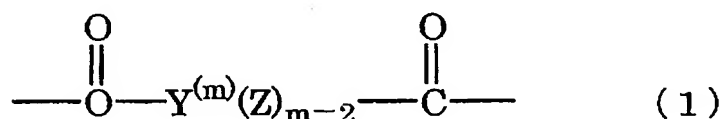
【0035】

上記加水分解性シリル基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂を架橋させる架橋剤としては、例えば、下記式（1）で表される官能基を有する光反応性触媒、紫外線や可視光により酸が発生する光カチオン開始剤、有機金属化合物、アミン系化合物、酸性リン酸エステル、テトラアルキルアンモニウムハ

ライド（ハライド：フルオリド、クロライド、ブロマイド、ヨウダイド）、カルボキシル基等の有機酸、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸等が挙げられる。なかでも、下記式（１）で表される官能基を有する光反応性触媒が好適である。また、これら架橋剤は、組成物中のアルコキシシランの縮合に用いることもできる。重合体と供架橋させることもできる。

【0036】

【化４】



【0037】

式（１）中、 m は２～５の整数を表し、 $\text{Y}^{(m)}$ は周期表のⅣＢ族、ⅤＢ族又はⅥＢ族の原子を表し、 Z は水素基、炭化水素基、メルカプト基、アミノ基、ハロゲン基、アルコキシル基、アルキルチオ基、カルボニルオキシ基又はオキシ基を表す。

【0038】

上記式（１）で表される官能基を有する光反応触媒は、上記式（１）で表される官能基のうち、異なるものを複数種有していてもよい。

上記一般式（１）で表される官能基としては、例えば、酸素、硫黄、窒素、リン及び炭素からなる群より選択される $\text{Y}^{(m)}$ で示される原子に対し、カルボニル基が２個結合した化合物であって、 $\text{Y}^{(m)}$ で示される原子の価数に応じて適宜、 Z で示される炭化水素基又はオキシド基を有するもの等が挙げられる。

【0039】

上記炭化水素基としては、例えば、脂肪族系炭化水素基、不飽和脂肪族系炭化水素基、芳香族系炭化水素基等が挙げられる。これらの炭化水素基は、本発明の目的を阻害しない範囲でアミノ基、水酸基、エーテル基、エポキシ基、重合性不飽和基、ウレタン基、ウレア基、イミド基、エステル基等の置換基を有していてもよい。また、異なる炭化水素基を組み合わせて用いてもよい。

【0040】

上記一般式(1)で表される官能基を有する光反応触媒は、環状化合物であってもよい。このような環状化合物としては、例えば、環状鎖の中に1個又は2個以上の同種又は異種の上記一般式(1)で表される官能基を有する化合物等が挙げられる。更に、複数個の同種又は異種の上記環状化合物を適当な有機基で結合した化合物や、複数個の同種又は異種の上記環状化合物をユニットとして少なくとも1個以上含む双環化合物等も用いることができる。

【0041】

上記一般式(1)で表される官能基を有する光反応触媒としては、 $Y^{(m)}$ で表される原子が酸素原子の場合には、例えば、酢酸無水物、プロピオン酸無水物、ブチル酸無水物、イソブチル酸無水物、バレリック酸無水物、2-メチルブチル酸無水物、トリメチル酢酸無水物、ヘキサン酸無水物、ヘプタン酸無水物、デカン酸無水物、ラウリル酸無水物、ミリスチリル酸無水物、パルミチン酸無水物、ステアリル酸無水物、ドコサン酸無水物、クロトン酸無水物、アクリル酸無水物、メタクリル酸無水物、オレイン酸無水物、リノレイン酸無水物、クロロ酢酸無水物、ヨード酢酸無水物、ジクロロ酢酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物、クロロジフルオロ酢酸無水物、トリクロロ酢酸無水物、ペンタフルオロプロピオン酸無水物、ヘプタフルオロブチル酸無水物、コハク酸無水物、メチルコハク酸無水物、2,2-ジメチルコハク酸無水物、イソブチルコハク酸無水物、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、ヘキサヒドロ-4-メチルフタル酸無水物、イタコン酸無水物、1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、2-メチルマレイン酸無水物、2,3-ジメチルマレイン酸無水物、1-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸無水物、グルタル酸無水物、1-ナフチル酢酸無水物、安息香酸無水物、フェニルコハク酸無水物、フェニルマレイン酸無水物、2,3-ジフェニルマレイン酸無水物、フタル酸無水物、4-メチルフタル酸無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、4,4'-(ヘキサフルオロプロピリデン)ジフタル酸無水物、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物、1,8-ナフタレンジカルボン酸無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物等；マレイン酸無水物とラジカル重合性二重結合を持

つ化合物の共重合体として、例えば、マレイン酸無水物と（メタ）アクリレート
の共重合体、マレイン酸無水物とスチレンの共重合体、マレイン酸無水物とビニ
ルエーテルの共重合体等が挙げられる。これらのうち市販品としては、例えば、
旭電化社製のアデカハードナーEH-700、アデカハードナーEH-703、
アデカハードナーEH-705A；新日本理化社製のリカシッドTH、リカシッ
ドHT-1、リカシッドHH、リカシッドMH-700、リカシッドMH-70
0H、リカシッドMH、リカシッドSH、リカレジンTMEG；日立化成社製の
HN-5000、HN-2000；油化シェルエポキシ社製のエピキュア134
A、エピキュアYH306、エピキュアYH307、エピキュアYH308H；
住友化学社製のスミキュアーMS等が挙げられる。

【0042】

上記一般式（1）で表される官能基を有する光反応触媒としては、Y^(m)で表
される原子が窒素原子の場合には、例えば、コハク酸イミド、N-メチルコハク
酸イミド、 α ， α -ジメチル- β -メチルコハク酸イミド、 α -メチル- α -プ
ロピルコハク酸イミド、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイ
ミド、N-プロピルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-ラウリ
ルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-
（2-クロロフェニル）マレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-（1-ピレ
ニル）マレイミド、3-メチル-N-フェニルマレイミド、N，N'-1，2-
フェニレンジマレイミド、N，N'-1，3-フェニレンジマレイミド、N，N'
'-1，4-フェニレンジマレイミド、N，N'-（4-メチル-1，3-フェ
ニレン）ビスマレイミド、1，1'-（メチレンジ-1，4-フェニレン）ビス
マレイミド、フタルイミド、N-メチルフタルイミド、N-エチルフタルイミド
、N-プロピルフタルイミド、N-フェニルフタルイミド、N-ベンジルフタル
イミド、ピロメリット酸ジイミド等が挙げられる。

【0043】

上記一般式（1）で表される官能基を有する光反応触媒としては、Y^(m)で表
される原子がリン原子の場合には、例えば、ビス（2，6-ジメトキシベンゾイ
ル）-2，4，4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、ビス（2，

4, 6-トリメチルベンゾイル) -フェニルフォスフィンオキシド等が挙げられる。

【0044】

上記一般式(1)で表される官能基を有する光反応触媒としては、Y^(m)で表される原子が炭素原子の場合には、例えば、2, 4-ペンタンジオン、3-メチル-2, 4-ペンタンジオン、3-エチル-2, 4-ペンタンジオン、3-クロロ-2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1-ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン等のジケトン類；ジメチルマロネート、ジエチルマロネート、ジメチルメチルマロネート、テトラエチル1, 1, 2, 2-エタンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸エステル類；メチルアセチルアセトナート、エチルアセチルアセトナート、メチルプロピオニルアセテート等の α -カルボニル-酢酸エステル類等が挙げられる。

【0045】

上記一般式(1)で表される官能基を有する光反応触媒のなかでも、ジアシルフォスフィンオキシド又はその誘導体は、消滅後の残渣が極めて少ないことから特に好適に用いられる。ジアシルホスフィンオキサイド誘導体としては、例えば(チバスペシャリティケミカル、イルガキュア 819)が挙げられる。

【0046】

上記一般式(1)で表される官能基を有する光反応触媒の配合量の好ましい使用量としては、上記加水分解性シリル基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂100重量部に対して0.01重量部、好ましい上限は30重量部である。0.01重量部未満であると、光反応性を示さなくなることがあり、30重量部を超えると、加水分解性シリル基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂を含有する組成物の光透過性が低下して、光を照射しても表面のみが架橋、硬化し、深部は架橋、硬化しないことがある。より好ましい下限は0.1重量部、より好ましい下限は20重量部である。

【0047】

上記有機金属化合物として、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫フタレート、ビス（ジブチル錫ラウリン酸）オキサイド、ジブチル錫ビスアセチルアセトナート、ジブチル錫ビス（モノエステルマレート）、オクチル酸錫、ジブチル錫オクトエート、ジオクチル錫オキサイド等の錫化合物、テトラ-*n*-ブトキシチタネート、テトライソプロポキシチタネート等のアルキルオキシチタネート等が挙げられる。

【0048】

上記重合性不飽和基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂を架橋させる架橋剤としては、例えば、過酸化物、アゾ化合物等の熱ラジカル型開始剤；紫外線や可視光による光ラジカル開始剤；熱又は光ラジカル開始剤とメルカプト基を複数個持つ化合物を組み合わせる開始剤系等が挙げられる。

【0049】

上記熱ラジカル開始剤としては、例えば、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイド、tert-ヘキシルハイドロパーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類、 α , α' -ビス（tert-ブチルペルオキシ-*m*-イソプロピル）ベンゼン、ジキュミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（tert-ブチルパーオキシ）ヘキサン、tert-ブチルキュミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（tert-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3等のジアルキルパーオキサイド類；ケトンパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシジカーボネート類、パーオキシエステル類等の有機過酸化物、又は、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-シクロプロピルプロピオニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物等が挙げられる。

【0050】

上記光ラジカル開始剤としては、例えば、4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ケトン、 α -ヒドロキシ- α , α' -

ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体化合物；ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のベンゾインエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタール等のケタール誘導体化合物；ハロゲン化ケトン；アシルフォスフィンオキシド；アシルフォスフォナート；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-N, N-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン；ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド；ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド；ビス(η 5-シクロペンタジエニル)-ビス(ペンタフルオロフェニル)-チタニウム、ビス(η 5-シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピリ-1-イル)フェニル]-チタニウム；アントラセン、ペリレン、コロネン、テトラセン、ベンズアントラセン、フェノチアジン、フラビン、アクリジン、ケトクマリン、チオキサントン誘導体、ベンゾフェノン、アセトフェノン、2-クロロチオキサンソン、2, 4-ジメチルチオキサンソン、2, 4-ジエチルチオキサンソン、2, 4-ジイソプロピルチオキサンソン、イソプロピルチオキサンソン等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよいし、2種以上併用されてもよい。

【0051】

上記エポキシ基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂を架橋させる架橋剤としては、例えば、紫外線や可視光により酸が発生する光カチオン開始剤、熱カチオン開始剤、アミン化合物系硬化剤、アミド系硬化剤、酸無水物系硬化剤、メルカプト系硬化剤、ケチミンやDICY等の熱潜在性硬化剤、カルバモイルオキシイミノ基等を有する光アミン発生剤等が挙げられる。

【0052】

上記光カチオン触媒としては、例えば、鉄-アレン錯体化合物、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、ピリジニウム塩、アルミニウム錯体/シラノール塩、トリクロロメチルトリアジン誘導体等が挙げられる。このうち、オニウム塩やピリジニウム塩の対アニオンとしては、例えば、

SbF₆⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、BF₄⁻テトラキス（ペンタフルオロ）ボレート、トリフルオロメタンスルフォネート、メタンスルフォネート、トリフルオロアセテート、アセテート、スルフォネート、トシレート、ナイトレート等が挙げられる。これらの光カチオン触媒のうち市販されているものとしては、例えば、イルガキュアー261（チバガイギー社製）、オプトマーSP-150（旭電化工業社製）、オプトマーSP-151（旭電化工業社製）、オプトマーSP-170（旭電化工業社製）、オプトマーSP-171（旭電化工業社製）、UVE-1014（ゼネラルエレクトロニクス社製）、CD-1012（サートマー社製）、サンエイドSI-60L（三新化学工業社製）、サンエイドSI-80L（三新化学工業社製）、サンエイドSI-100L（三新化学工業社製）、CI-2064（日本曹達社製）、CI-2639（日本曹達社製）、CI-2624（日本曹達社製）、CI-2481（日本曹達社製）、RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074（ローヌ・プーラン社製）、UVI-6990（ユニオンカーバイド社製）、BBI-103（ミドリ化学社製）、MPI-103（ミドリ化学社製）、TPS-103（ミドリ化学社製）、MDS-103（ミドリ化学社製）、DTS-103（ミドリ化学社製）、NAT-103（ミドリ化学社製）、NDS-103（ミドリ化学社製）等が挙げられる。これらの光カチオン触媒は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0053】

上記熱カチオン硬化剤としては、例えば、アルキル基を少なくとも1個有するアンモニウム塩、スルホニウム塩、ヨウドニウム塩、ジアゾニウム塩、三フッ化ホウ素・トリエチルアミン錯体等が挙げられる。これらの塩類の対アニオンとしては、例えば、SbF₆⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、BF₄⁻テトラキス（ペンタフルオロ）ボレート、トリフルオロメタンスルフォネート、メタンスルフォネート、トリフルオロアセテート、アセテート、スルフォネート、トシレート、ナイトレート等のアニオンが挙げられる。

【0054】

上記光アミン発生剤としては、例えば、カルバモイルオキシイミノ基を有する

化合物、コバルトアミン錯体、カルバミン酸-*o*-ニトロベンジル、*o*-アシルオキシム等が挙げられる。

【0055】

上記オキセタニル基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂を架橋させる架橋剤としては、例えば、紫外線や可視光により酸が発生する光カチオン開始剤、熱カチオン開始剤を用いることができる。

【0056】

上記イソシアネート基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂を架橋させる架橋剤としては、例えば、水酸基を複数個持つ化合物やアミノ基を複数個持つ化合物等の活性水素を複数個持つ化合物が挙げられる。上記水酸基を複数個持つ化合物としては、例えば、エチレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ペンタエリスリトール、ポリエステルポリオール等が挙げられる。上記アミノ基を複数個持つ化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、 α , ω -ジアミノプロピレングリコール等が挙げられる。

【0057】

また、架橋されたポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールをセグメントとして含む架橋された共重合体からなる加熱消滅性材料を用いる場合に、本発明の目的を阻害しない範囲において、架橋性官能基を有するポリアルキレングリコールセグメントを有する共重合体と同じ反応性中間体を経由する官能基を有する化合物を共重合性又は共架橋性成分として含有してもよい。また、架橋性官能基を有するポリアルキレングリコールセグメントを有する共重合体とは異なる反応性中間体を経由する架橋性又は重合性官能基を有する化合物を共重合性又は共架橋性成分として含有してもよい。更に、これらの2種類の官能基を同時に併せ持つ化合物を含有してもよい。

【0058】

上記共重合性又は共架橋性成分としては、例えば、ラジカル重合性不飽和基を有する化合物が挙げられる。このようなラジカル重合性不飽和基を有する化合物

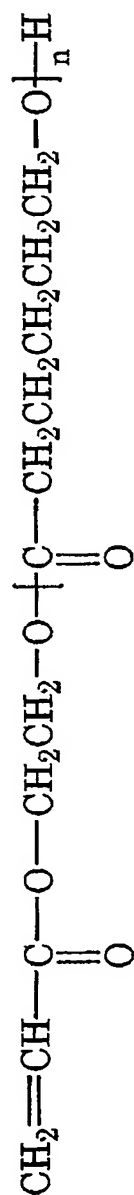
としては、例えば、スチレン、インデン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、ジビニルベンゼン等のスチリル基を持つ化合物；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、5-ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシ-3-メチルブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、2-〔（メタ）アクリロイルオキシ〕エチル 2-ヒドロキシエチルフタル酸、2-〔（メタ）アクリロイルオキシ〕エチル 2-ヒドロキシプロピルフタル酸、下記式（3）で表される化合物、下記式（4）で表される化合物等の（メタ

) アクリロイル基を持つ化合物等が挙げられる。

【0059】

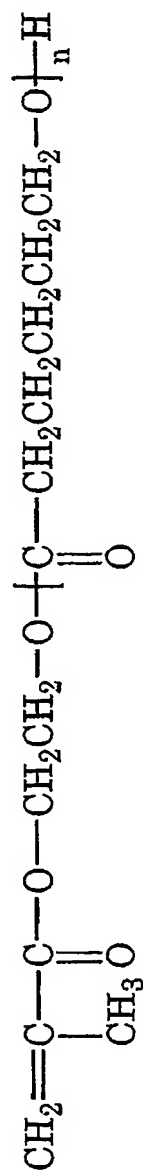
【化5】

(3)



(n = 1 ~ 10)

(4)



(n = 1 ~ 10)

【0060】

上記共重合性又は共架橋性成分としては、また、例えば、エポキシ基を有する化

化合物が挙げられる。このようなエポキシ基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール型エポキシ樹脂、脂肪族環式エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ゴム変成エポキシ樹脂、ウレタン変成エポキシ樹脂、グリシジルエステル系化合物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化SBS（SBSはポリ（スチレン-*c o*-ブタジエン-*c o*-スチレン）共重合体を示す）等が挙げられる。

【0061】

上記共重合性又は共架橋性成分としては、また、例えば、イソシアネート基を有する化合物が挙げられる。このようなイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ジイソシアネート酸フェニルメタン等が挙げられる。

【0062】

上記加熱消滅性材料は、前述した液状のアルコキシシランに分散もしくは溶解された状態で用意される。分散した場合、加熱消滅性材料の粒径を制御することにより、加熱消滅性材料が加熱により消滅した後に生じる孔の径を制御することができる。従って、加熱消滅性材料の粒径は均一であることが好ましい。また、多孔質材料の誘電率を低めるためには、孔の大きさが十分大きいことが必要であり、例えば0.01 μm ~ 100 μm 程度とすることが望ましい。従って、加熱消滅性材料の粒径は、0.01 μm ~ 100 μm 程度であることが望ましい。

【0063】

本発明においては、上記アルコキシシラン100重量部に対し、好ましくは、上記加熱消滅性材料は5 ~ 1000重量部の割合で用いられる。5重量部未満では、空隙率が小さくなり、誘電率を十分に低くすることができず、1000重量部を越えると、多孔質材料の強度が低下したりすることがある。

【0064】

アルコキシシランに対し加熱消滅性材料を配合するにあたっては、液状のアルコキシシランと加熱消滅性材料を適宜の方法で混合すればよく、それによって加

熱消滅性材料が容易に均一に分散される。

【0065】

(加熱)

本発明では、上記のようにして、アルコキシシランに加熱消滅性材料が分散されている組成物が得られ、該組成物が加熱消滅性材料の加熱により消滅する温度以上に加熱される。それによって、アルコキシシランの縮合により無機シラン化合物相が形成されるとともに、該無機シラン化合物相中において加熱消滅性材料の消滅による多数の孔が形成される。すなわち、多孔質材料が得られる。

【0066】

上記加熱は、例えば150～300℃の温度で、加熱することにより行われる。すなわち、比較的低温で加熱することにより孔を形成することができる。また、この温度範囲において、10分以内の加熱により孔を形成することができ、すなわち比較的短時間で多孔質材料を得ることができる。

【0067】

このようにして得られた多孔質材料は、様々な用途に用いることができる。すなわち、多数の孔が十分な大きさでかつ均一に分散された多孔質を得ることができるので、層間絶縁膜や断熱材料として好適に用いられ得る。特に、比較的大きな径の孔を均一に分散させることができるので、半導体装置や多層基板などの電子部品における層間絶縁膜に上記多孔質材料からなる多孔質膜を好適に用いることができる。

【0068】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の具体的な実施例を説明することにより、本発明を明らかにする。

【0069】

(実施例1)

テトラエトキシシラン（信越化学社製）80g、加水分解性シリル基含有ポリプロピレングリコール（旭硝子社製、エクセスター ESS-3630）20g、ジアシルホスフィンオキサイド誘導体（チバスペシャルティケミカル、イルガ

キュア 819) 3 gを均一になるまで、遮光下、約40℃で加熱して溶解させた。

【0070】

得られた組成物を、銅板に粘着テープを用いて横巾10mm×縦巾30mm×深さ0.05mmになるように囲いを作り、その中に入れ、高圧水銀灯(365nm、照度10mw/cm²×60秒)を照射し、照射後そのまま、20℃で48時間養生した。弾力性のあるフィルムが得られた。得られたフィルムを250℃のオーブン中で、10分間養生した。残留有機分が3%以下の硬質で多孔質の板が得られた。得られた硬質の皮膜をさらに、400℃で30分間養生した。なお、残留有機分の評価は、対象物質を、熱重量損失(TGA、昇温速度10℃/分、上限温度600℃)による損失重量より求めた。

【0071】

(実施例2)

テトラエトキシシラン(信越化学社製)80g、加水分解性シリル基含有ポリプロピレングリコール(旭硝子社製、エクセスター ESS-3630)12g、 α , ω -ジアクリロイルオキシポリプロピレングリコール(東亜合成社製、アロニックス M-270)8g、ジアシルホスフィンオキサイド誘導体(チバスペシャリティケミカル、イルガキュア 819)3gを均一になるまで、遮光下、約40℃で加熱して溶解させた。

【0072】

得られた組成物を、銅板に粘着テープを用いて横巾10mm×縦巾30mm×深さ0.05mmになるように囲いを作り、その中に入れ、高圧水銀灯(365nm、照度10mw/cm²×60秒)を照射し、照射後そのまま、20℃で24時間養生した。弾力性のあるフィルムが得られた。得られたフィルムをフッ化エチレン樹脂焼き付け処理した鉄板の上に置き、250℃のオーブン中で、10分間養生した。残留有機分が約5%の硬質で多孔質の板が得られた。得られた硬質の板をさらに、400℃で30分間養生した。

【0073】

(比較例1)

テトラエトキシシラン（信越化学社製）80 g、シクロヘキシルアクリレート（数平均分子量10万）の酢酸エチル溶液（固形分50%）40 g、ジブチル錫ジラウレート（和光純薬社製）2 gの溶液を、得られた組成物を、ポリエチレン板に粘着テープを用いて横巾10 mm×縦巾30 mm×深さ0.05 mmになるように囲いを作り、その中に入れ、風乾で酢酸エチルを揮発させながら、20℃で48時間養生した。得られたフィルムを250℃のオーブン中で、10分間養生した。硬質で多孔質の板が得られたが、残留有機分は30%であった。得られた硬質の板をさらに、400℃で30分間養生することで、残留有機分は5%以下となった。

【0074】

【発明の効果】

本発明に係る多孔質材料の製造方法では、液状のアルコキシシランに、ポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体からなる加熱消滅性材料が分散されている組成物が用意され、該組成物を加熱消滅性材料の加熱により消滅する温度以上に加熱するだけで、加熱消滅性材料が消滅することにより多数の孔が形成されており、かつアルコキシシランの縮合により固化した無機シラン化合物相をマトリックスとする多孔質材料が得られる。すなわち、比較的簡単な方法で多孔質材料を製造することができる。

【0075】

しかも、上記液状のアルコキシシランに、加熱消滅性材料を分散させた組成分を用意すればよく、加熱消滅性材料を均一に分散させるだけで、孔が均一に分散された多孔質材料を容易に得ることができる。加えて、加熱消滅性材料の分散粒子の粒径を制御することにより、比較的大きな孔を容易に形成することができる。とともに、孔の大きさが均一な多孔質材料を容易に提供することができる。加えて、上記加熱消滅性材料は加熱により完全に消滅するため、加熱消滅性材料の残渣による誘電率の上昇等も生じ難い。

【0076】

よって、本発明に係る製造方法によれば、低誘電率であり、しかも誘電率特性のばらつきが少ない、多孔質材料及び該多孔質材料からなる層間絶縁膜を有する

電子部品を容易に提供することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 誘電率が低く、孔が均一に分散されており、かつ十分な大きさの孔を有し、さらに孔内に加熱消滅性材料の残渣が生じ難い、多孔質材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 アルコキシシラン（a）と、架橋または未架橋のポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールをセグメントとして含む架橋または未架橋の共重合体からなる加熱消滅性材料（b）とを含む組成物を、上記加熱消滅性材料（b）の加熱により消滅する温度以上に加熱する工程と、加熱前あるいは加熱中にアルコキシシラン（a）の縮合により無機シラン化合物相を形成する、多孔質材料の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 4 9 8 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 7 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

氏 名

積水化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.